



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 41 35 524 A 1

51 Int. Cl.⁵:
C 23 C 22/46
C 23 C 22/30

21 Aktenzeichen: P 41 35 524.5
22 Anmeldetag: 28. 10. 91
43 Offenlegungstag: 29. 4. 93

DE 41 35 524 A 1

71 Anmelder:
GC Galvano Consult GmbH, 6080 Gross-Gerau, DE

74 Vertreter:
Berendt, T., Dipl.-Chem. Dr.; Leyh, H., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Hering, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000
München

72 Erfinder:
Klos, Klaus-Peter, Dipl.-Chem. Dr., 6097 Trebur, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	38 12 076 A1
DE	37 19 312 A1
DE	37 01 728 A1
GB	21 44 773
US	43 67 099
US	43 59 347
US	43 49 392
US	41 71 231
US	30 90 710
EP	01 71 043 B1
EP	00 34 040 A1

54 Verfahren und Mittel zum Chromatieren von Oberflächen aus Zink oder Cadmium oder Legierungen davon

57 In einem Verfahren zum Chromatieren von Zink, Cadmium und dessen Legierungen wird eine Lösung verwendet, die lösliche Chrom(III)-oxalat-Komplexe in wäßriger Lösung vom pH-Wert 1,2 bis 3,0 enthält, wobei vorzugsweise das Molverhältnis Oxalat : Cr(III) bei 0,1 bis 3,0 liegt.

DE 41 35 524 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Chromatieren (Passivieren), insbesondere Blauchromatieren, von Oberflächen aus Zink, Cadmium und deren Legierungen, sowie ein Mittel zur Durchführung des Verfahrens.

Oberflächen aus Zink, Cadmium und deren Legierungen werden durch Behandeln mit chromhaltigen Lösungen korrosionsfester gemacht. Je nach Zusammensetzung dieser Lösungen entstehen dabei blaue, gelbe, schwarze oder olivfarbene Oberflächen, die sich sowohl im optischen Eindruck als auch im Korrosionsschutz stark unterscheiden. Insbesondere ergeben Blaupassivierungen eine leicht blaue Oberfläche zusammen mit einem wirksamen Korrosionsschutz.

Ein Maß für den Korrosionsschutz dieser Chromatierungen liefert der Salzsprühtest nach DIN 50021-SS. Dabei wird ein beschichtetes und passiviertes Teil bei 35°C und 100% Luftfeuchtigkeit einem 5%igen Natriumchloridnebel ausgesetzt. Gemessen wird die Zeit, die benötigt wird, 5—10% der Fläche zu Weißrost zu oxidieren.

Zur Korrosionsmessung kann ebenfalls eine Methode der EG&G Princeton Applied Research (Potentiostat/Galvanostat) in Verbindung mit der entsprechenden Software und einem Apple II-Computer benutzt werden.

Die Probe wird dabei in einen Elektrolyten getaucht und die Strom-Spannungskurve um das Gleichgewichtspotential herum gegen eine Platinelektrode unter Verwendung einer Referenzelektrode gemessen. Daraus lassen sich letztendlich Abtragswerte in mpy (mikroinch per year) errechnen. Je kleiner diese Werte sind, um so besser ist der Korrosionsschutz. Als Leitelektrolyt dient eine Lösung folgender Zusammensetzung:

50 g/l NaCl
10 ml/l Phosphorsäure (85%)
mit NaOH auf pH = 6,0 eingestellt.

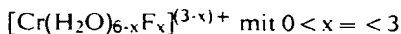
Dieses zweite Verfahren hat gegenüber dem ersten den Vorteil, daß es in sehr kurzer Zeit (ca. 15 min) eine Information über den entsprechenden Korrosionsschutz ergibt.

Für die Blaupassivierung ist aus der US-PS 42 63 059 bzw. DE-OS 30 38 699 ein saures chromhaltiges Passivierungsbad bekannt, das neben einer "blauen Lösung" aus dreiwertigem Chrom und einer Säure, wie Ameisen-, Essig- oder Propionsäure oder Salpeter-, Schwefel-, Salz- und Fluorwasserstoffsäure ein Fluorid enthält, welche aus einer "grünen Lösung" aus sechswertigem Chrom, z. B. Chromtrioxid, Alkalimetallchromat oder -dichromat und einem Reduktionsmittel, wie ein Aldehyd oder Alkohol oder einem Alkalimetallsulfit, -bisulfit, -metabisulfit, -jodid, Wasserstoffperoxid, Schwefeldioxid oder einem Eisen-II-Salz gebildet wird.

Durch das Vorhandensein von giftigen Chrom(VI)-Verbindungen in den Passivierungslösungen ist es jedoch möglich, daß Chrom(VI) in die Passivierungsschicht eingebaut wird, was insbesondere bei Verwendung solcher Schichten in der Lebensmittelindustrie zu Dermatitiserkrankungen führen kann. Die Handhabung der Lösungen im Betrieb sowie die Abwasserbehandlung zur Entgiftung von Passivierungsresten bzw. der Spülwässer bieten Probleme. Außerdem verbrauchen sich die Lösungen sehr schnell und können nur begrenzt nachgeschärft (regeneriert) werden. Es entstehen hohe Kosten durch die ständigen Entsorgungen und Neuansätze.

Seit einigen Jahren wird nun versucht, Blaupassivierungen nur unter Verwendung von Chrom(III) ohne Chrom(VI) herzustellen. Derartige saure Lösungen können zusätzlich Oxidationsmittel (US-PS 41 71 231) und weitere Zusätze wie Silikate und/oder andere Metallionen (US-PS 43 84 902, 43 59 347, 43 67 099) oder Organophosphorverbindungen (US-PS 45 39 348) bzw. Carbonsäuren (US-PS 43 49 392) enthalten. Sie erzeugen zwar dekorative blau- bzw. gelbchromatierte Oberflächen, die aber nicht nachträglich einfärbbar sind und deren Korrosionsschutz in der Größenordnung von maximal 6 h auf 10% Weißrost nach DIN 50021-SS liegt. Wegen des Vorhandenseins von Oxidationsmitteln kann auch nicht davon ausgegangen werden, daß die erzeugten Schichten frei von Chrom(VI)-Verbindungen sind. Insbesondere wird durch das Oxidationsmittel die Abwasserbehandlung durch die pH-Wert-Erhöhung im Sedimentationsbecken beträchtlich erschwert.

Neuerdings wird ein Bad angewendet, das nur Chrom(III)-Verbindungen, aber keine Oxidationsmittel und keine starken Komplexbildner enthält (DE-PS 38 12 076). Es enthält bestimmte Mengen löslicher Chrom(III)-Verbindungen, lösliches Nitrat, Fluorid und Salz- bzw. Salpetersäure, wobei das Gemisch entweder auf 60°C erwärmt oder mit einem Katalysator, wie Aktivkohle, oberhalb 15°C behandelt wird. Hierbei bilden sich grüne Chrom-Fluorid-Komplexe der allgemeinen Formel:



Ein solches Passivierungsbad ist jedoch gegen Eisenspuren empfindlich. Durch die saure Chromatierungslösung wird bei beschichteten Eisengegenständen eine gewisse Menge Eisen gelöst, insbesondere bei Gegenständen, die aus geometrischen Gründen keine ganz geschlossene Zinkschicht aufweisen.

Außerdem erfordern derartige Passivierungen eine ständige pH Kontrolle, da die Bäder nur in einem engen pH-Bereich (1,6—2,0) gut arbeiten. Durch das vorhandene Fluorid werden aber die Elektroden zerstört, was eine automatische pH-Kontrolle unmöglich macht.

Ebenso ist das Fluorid aus dem Abwasser schwer entfernbare. Zusätzlich negativ wirkt sich der Umstand aus, daß das Bad hochkonzentriert (8—10 vol%ig) angesetzt werden muß. Daraus ergeben sich erhebliche Ansatzkosten und hohe Verschleppungswerte.

Es wurde nun gefunden, daß Zink, Cadmium oder deren Legierungen mit einer Lösung passiviert werden kann, die einen löslichen Chrom(III)-Oxalat-Komplex enthalten.

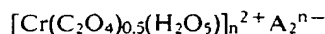
Insbesondere ist das erfindungsgemäße Verfahren zum Chromatieren von Zink, Cadmium und deren Legierungen dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung verwendet, die einen löslichen Chrom(III)-Oxalat-Komplex der allgemeinen Formeln:

$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_x(\text{H}_2\text{O})_{6-2x}]_n^{(3-2x)+} \text{A}^{n-}_{3-2x}$ mit $0 < x < 1,5$
 A ausgewählt aus: Cl^- , Br^- , J^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} oder

$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_x(\text{H}_2\text{O})_{6-2x}]_m^{(3-2x)+} \text{K}^{m+}_{3-2x}$ mit $1,5 < x < 3,0$

K ausgewählt aus: H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ enthält,
 wobei n = Wertigkeit des Anions A und m = Wertigkeit des Kations K.

Vorzugsweise liegt das Molverhältnis Oxalat : Cr(III) bei 0,25 bis 0,75, insbesondere bei 0,5 ($x = 0,5$), woraus sich die folgende Formel ergibt:



A ausgewählt aus: Cl^- , Br^- , J^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

Die Herstellung der solche Komplexverbindungen enthaltenden Lösungen, deren Anwendung und der damit erzeugte Korrosionsschutz, werden im folgenden näher erläutert.

Beispiele

1. Herstellung der Chromatierungslösungen

Zur Herstellung der verschiedenen Chromatierungslösungen mit Chrom(III) Komplexen ($0 < x < 3$) wurde jeweils 180 ml (253,8 g) einer technischen Chromnitratlösung (65%ig) mit der jeweiligen Menge an Oxalsäure gemäß Tabelle 1 versetzt. Die Mischung wurde anschließend zum Sieden erhitzt, wobei sich die violette Farbe der Lösung nach rotviolett änderte.

Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde mit dest. Wasser auf ein Liter aufgefüllt.

Tabelle 1

Mischungen zwischen Oxalsäure ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, MG = 126 g/mol) und Chromnitrat. Die Chromkonzentration war in jedem der Fälle 21,4 g/l (0,41 mol/l).

Oxalsäure/Chrom-Verhältnis (mol/mol) (entspricht x)	Oxalsäure (mol/l)	(g/l)
0	0	0
0,25	0,10	12,9
0,5	0,21	25,8
0,75	0,31	38,7
1	0,41	51,7
1,5	0,62	77,5
2	0,82	103,3
3	1,23	155,0

2. Anwendung der Chromatierungslösungen

40 ml des jeweiligen Konzentrates wurden anschließend mit Wasser auf ein Liter aufgefüllt und mit NaOH der pH-Wert gemäß Tabelle 2 eingestellt. In diese Lösung wurden dann verzinkte Bleche 30 bzw 60 sec lang eingetaucht, danach mit Wasser gespült und mit Pressluft getrocknet. Schließlich wurde an diesen Blechen das optische Aussehen begutachtet und der Korrosionsschutz gemessen (Tabelle 2).

3. Korrosionsschutz

Der durch die Lösungen (Chromatierungen) erzeugte Korrosionsschutz wurde mittels des zweiten Verfahrens (Potentiostat/Galvanostat) getestet (Tabelle 2). Die interessantesten Fälle wurden mittels des Salzsprühschranks DIN 50021-SS überprüft (Tabelle 3). Es ergab sich, daß der beste Korrosionsschutz mit einem Oxalat/Chrom-Verhältnis von 0,5 erreicht werden kann. Erstaunlicherweise konnte auch festgestellt werden, daß nach dem Tempern der Teile der Korrosionsschutz ansteigt, was bei den bisher bekannten Chromatierungen nicht der Fall ist.

Tabelle 2

Gemessene Korrosionsschutzwerte in $\mu\text{inch per year}$ (mpy) in Abhängigkeit des Chrom-Oxalsäure-Mol-Verhältnisses und des pH-Wertes der Chromatierung. Die Chromkonzentration war in jedem Bad 0,86 g/l (= 4% Verdünnung des Konzentrates), der pH-Wert wurde mittels Natronlauge eingestellt.

1. Wert: Tauchzeit 30 sec
2. Wert: Tauchzeit 60 sec

	Oxalat : Chrom (Mol/Mol)	pH-Wert			
		1,4	1,6	1,9	2,5
5	0,00	13,08/15,33	15,20/15,10	22,12/21,01	—/—
	0,25	10,75/ 8,79	11,16/ 9,44	14,06/13,93	—/—
	0,50	3,66/ 1,92	4,91/ 4,79	5,41/ 2,87	—/—
	0,75	23,55/13,08	19,09/16,53	8,36/ 6,95	—/—
	1,00	61,21/43,33	24,75/15,17	9,82/ 4,17	—/—
10	1,50	—/—	26,22/11,93	12,68/ 4,41	47,44/10,57
	2,00	—/—	60/92,57	21,82/ 3,46	21,33/ 9,39
	3,00	—/—	—/198	222/40,14	255/41,21

Tabelle 3

Korrosionsschutz einiger chromatierter Oberflächen gemessen nach DIN 50021-SS in Abhängigkeit von der Komplexzusammensetzung. Temp. bedeutet, daß die Proben bevor sie in die Salzsprühkammer kamen, eine Stunde auf 150°C erhitzt wurden. Die Angaben beziehen sich auf die prozentuale Zerstörung der Oberfläche durch Weißrost.

	Oxalat : Chrom (Mol/Mol)	pH-Wert Bad	Stunden Salzsprühstest		
			4	22	44
25	0,5	1,7		40	85
	0,5 temp.	1,7		5	35
	0,5	2,0		5	30
30	0,5 temp.	2,0		< 1	5
	1,0	1,7		100	
	1,0 temp.	1,7		100	
	1,0	2,0		25	70
35	1,0 temp.	2,0		15	35
	1,5	1,7	100		
	1,5 temp.	1,7	100		
	1,5	2,0		50	100
40	1,5 temp.	2,0		10	25

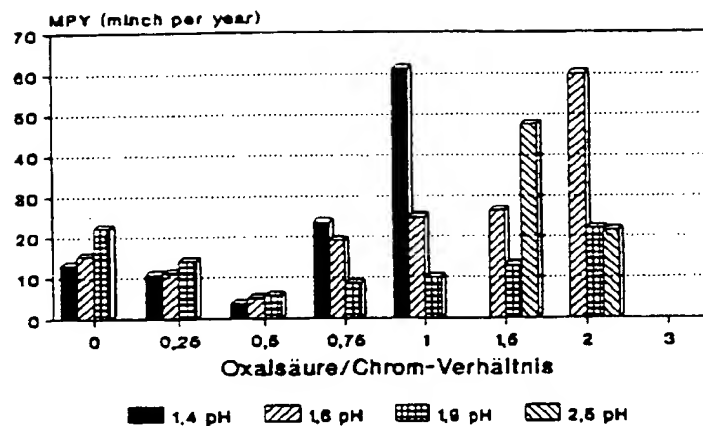


Abb. 1: Graphische Darstellung der 30 sec-Werte aus Tab. 2

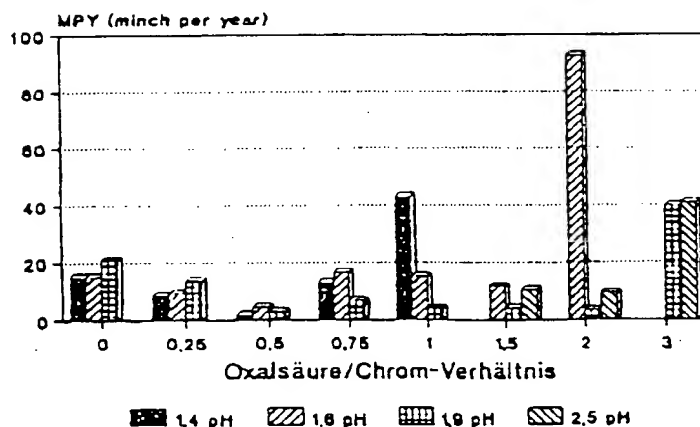


Abb. 2: Graphische Darstellung der 60 sec-Werte aus Tab. 2

Das Verfahren soll durch weitere Beispiele belegt werden. Hierzu wurden gemäß Tabelle 4 A g einer Chromverbindung und B g einer Oxalatverbindung in einem Liter Wasser gelöst. Nach Erhitzen der Lösung bis zum Siedepunkt ließ man auf Raumtemperatur abkühlen. C ml dieses Konzentrates wurden dann mit Wasser auf 1 l aufgefüllt und der pH auf D eingestellt. Die so hergestellten Lösungen erzeugten einen blauen Passivierungsfilm mit gutem Korrosionsschutz.

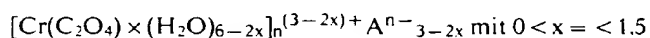
Tabelle 4

A in g (mol)	B in g (mol)	C in ml	D
Cr(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O 77 (0,192)	H ₂ C ₂ O ₄ · 2 H ₂ O 12 (0,095)	40	1,6
Cr(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O 308 (0,770)	H ₂ C ₂ O ₄ · 2 H ₂ O 48 (0,381)	40	1,9
CrCl ₃ · 6 H ₂ O 150 (0,563)	Na ₂ C ₂ O ₄ 75 (0,560)	20	2,2
KCr(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O 350 (0,701)	NH ₄ C ₂ O ₄ · H ₂ O 25 (0,176)	10	1,7
CrCl ₃ · 6 H ₂ O 75 (0,281)	K ₂ C ₂ O ₄ · H ₂ O 104 (0,564)	100	2,5

Patentansprüche

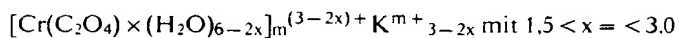
1. Verfahren zum Chromatieren von Zink, Cadmium und deren Legierungen mittels einer, mindestens einen Chrom(III) Komplex enthaltenden Lösung, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Lösung verwendet wird, die lösliche Chrom(III)-Oxalat-Komplexe in wäßriger Lösung vom pH-Wert 1,2 bis 3,0 enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Lösung einen oder mehrere Komplexe der allgemeinen Formeln



und

A ausgewählt aus Cl⁻, Br⁻, J⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻
n = Wertigkeit des Anions A oder



m = Wertigkeit des Kations K und

K ausgewählt aus H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺ enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Molverhältnis Oxalat : Cr(III) bei 0,1 bis 3,0 liegt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Molverhältnis Oxalat : Cr(III) 1 : 2 beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Lösung, enthaltend Chrom(III)-nitrat, -chlorid, -bromid, -jodid, -sulfat oder -phosphat und Oxalsäure oder Lithium-, Natrium-, Kalium oder Ammoniumoxalat verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Konzentration der Chrom(III)-Oxalat-Komplexe in der Anwendungslösung zwischen 0,1 und 50 g/l beträgt.

7. Chromatierungslösung zur Verwendung in dem Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, enthaltend lösliche Chrom(III) Oxalatkomplexe nach der Definition in Anspruch 2 bis 5.